

PRODUCTION OF GAS BY PARTIAL COMBUSTION

Patent Number: JP2263701

Publication date: 1990-10-26

Inventor(s): TAKAMI SUSUMU; others: 02

Applicant(s): OSAKA GAS CO LTD; others: 02

Requested Patent: JP2263701

Application Number: JP19890086661 19890404

Priority Number(s):

IPC Classification: C01B3/40; B01J23/74

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To eliminate the slip of unreacted gas and to obtain a gas having a low content of N₂, low sp.gr. and a high calorific value by allowing ≤ 6 C hydrocarbons to react with an oxygen-contg. gas and steam in the presence of a specified catalyst.

CONSTITUTION: The ≤ 6 C hydrocarbons are vaporized and superheated in a raw material preheater E, and supplied through a line 1 to a reactor A packed with a catalyst obtained by depositing NiO on a carrier consisting essentially of MgO and produced by a dipping process. Meanwhile, an oxygen-contg. gas supplied from a blower H is saturated with water in a saturation tower F and added with steam, and the gaseous mixtures are heat-exchanged with a gaseous reaction product in a superheater B and supplied to the reactor A from a line 3. The gaseous mixtures are preheated to ≥ 350 deg.C and mixed at the inlet of a reforming catalyst bed packed in the reactor A, allowed to react with each other so that the temp. at the outlet of the catalyst bed is controlled to 500 to 700 deg.C. The waste heat of the reaction product is recovered in the superheater B, a waste heat boiler D and the preheater E, and the reaction product passes through a CO converter and is cleaned in a water-sealed scrubber G.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑧ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報(A) 平2-263701

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 平成2年(1990)10月26日

C 01 B 3/40
B 01 J 23/74

3 2 1 M

8518-4C
8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 部分燃焼式ガスの製造方法

⑭ 特 願 平1-86661

⑮ 出 願 平1(1989)4月4日

⑯ 発 明 者 高 見 晋 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
⑰ 発 明 者 大 岡 五 三 実 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪ガスエンジニアリング株式会社内
⑱ 発 明 者 熊 谷 隆 雄 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪ガスエンジニアリング株式会社内
⑲ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
⑳ 出 願 人 大阪ガスエンジニアリング株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外2名

明 細 書

発明の名称 部分燃焼式ガスの製造方法

特許請求の範囲

① 平均炭素数6以下の炭化水素を酸素含有ガスおよび水蒸気と反応させる部分燃焼式ガスの製造方法において、浸漬法により主としてMgO担体の表面に触媒成分であるNiOを担持させた触媒を使用して、触媒層入口温度を350℃以上とし、触媒層出口温度を500～700℃として反応を行なう部分燃焼式ガスの製造方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、部分燃焼方式による燃料ガスの製造方法に関し、さらに詳しくは炭化水素を部分燃焼法により水蒸気改質して、軽質ガスを製造した後、必要に応じてカロリー調整を行なうことにより、都市ガスとして適した5Cガスおよび6Cガスを製造する方法に関する。

従来技術とその問題点

従来部分燃焼式ガス化装置において使用される触媒は、担体となるMgOの粉末と触媒成分であるNiOの粉末とを混練し、成形した後、焼成することにより、製造されてきた(例えば、特開昭57-28189号公報)。しかしながら、この様にして製造された触媒は、低温での活性が低いので、700℃以下の触媒層温度では、改質反応を維持することが出来ず、そのため未反応ガスが触媒層をスリップする。従って、所望の軽質ガスを得るためには、触媒層温度を700～800℃程度に維持しなければならない。そのため炭化水素燃焼用空気を多量に供給しなければならない。その結果、製造ガスは、多量の窒素ガスを含むため、発熱量が低く、比重が大きいという欠点を有している。

発明が解決しようとする課題

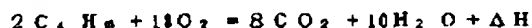
部分燃焼式ガス化法は、下記(1)式で示され

る炭化水素（以下ブタンを例として説明する）の水蒸気改質反応による吸熱（ $-\Delta H$ ）を下記（Ⅰ）式で示される炭化水素の酸化反応による発熱（ $+\Delta H$ ）で補う形式の炭化水素のガス化方法である。

（Ⅰ）：



（Ⅱ）：



このため、改質触媒層の入口温度を高く且つ出口温度を低くすることが出来れば、（Ⅱ）式の反応で補う熱量を減少させることが出来る。その結果、使用酸素量が減少し、ひいては酸素源として使用する空気に由来する窒素ガス混入量が減少するので、製造ガスの発熱量を高めるとともに比重を軽くすることが出来る。

しかしながら、触媒層の入口温度を高くする場合には、触媒層に入る前に炭化水素が燃焼して、

行なう部分燃焼式ガスの製造方法。」

本発明においては、浸漬法により主としてMgO担体の表面にNiOを担持させた触媒を使用することを必須とする。この様な触媒を使用することにより、炭化水素のスリップを抑制しつつ触媒層出口温度を従来よりも150～300℃程度低くすることが可能となり、且つ炭化水素単位量当りの空気量を約25%も減少させることが始めて可能となった。また、所要空気量が減少することから、前述の“前燃焼”も抑制され、且つ触媒層入口温度を約150～200℃上げることが出来るので、必要空気量をさらに一層減少させることができる。

さらに、低温で原料炭化水素を改質するので、前記（Ⅰ）式による改質反応に加えて、下記（Ⅲ）式で示されるメタン化反応も起こり、さらに一層製造ガスの高発熱化が達成される。

媒が発生するといういわゆる“前燃焼”を生ずる。逆に、触媒層の出口温度を低くする場合には、既存の触媒の低温活性が低いために、炭化水素の一部がスリップすることは避け難い。

課題を解決するための手段

本発明者は、上記の如き技術の現状に鑑みて研究を重ねた結果、特定の方法により製造された触媒が低温活性に優れており、炭化水素の部分燃焼法による燃料ガス製造時の問題点を大幅に軽減し得ることを見出した。

即ち、本発明は、下記の方法を提供するものである：

「平均炭素数6以下の炭化水素を酸素含有ガスおよび水蒸気と反応させる部分燃焼式ガスの製造方法において、浸漬法により主としてMgO担体の表面に触媒成分であるNiOを担持させた触媒を使用して、触媒層入口温度を350℃以上とし、触媒層出口温度を500～700℃として反応を

（Ⅲ）



本発明で使用する触媒は、例えば、担体となるべきMgOを単独で焼成し、これを水溶性Ni塩（例えば、硝酸ニッケル、など）の水溶液に浸漬して、その表面にNiを十分に含浸させた後、乾燥および酸化させることにより得られる。この様にして得られた触媒では、主として担体の表面にNiOが担持されており、これが本発明の優れた効果を与えるものと推測される。触媒担体としてMgO以外のものを使用する場合には、触媒層の温度を700℃以上の高温にしなければ、炭化水素の一部がスリップしやすくなり、目的とするガスは製造できない。

本発明において使用する原料は、平均炭素数6以下の炭化水素である。本願明細書において、

“平均炭素数”とは、平均分子量の炭化水素1モル中の炭素数を表わすもので、例えば、プロパン

50モル%とブタン50モル%との混合物の場合には、平均炭素数は、3.5と示される。

以下、本発明方法を実施するために使用する設備の概略を示す添付図面を参照しつつ、本発明方法をさらに詳細に説明する。

第1図において、A乃至Jなる符号は、それぞれ以下の装置を表わす。これらの装置自体は、公知のものとして異なるところはないので、個々についての詳細な説明は、省略する。

- A…反応器
- B…空気/蒸気過熱器
- C…CO変成器
- D…廃熱ボイラ
- E…原料予熱器
- F…飽和塔
- G…水封スクラバ
- H…空気ブロウ
- J…循環水ポンプ

改質用水蒸気の割合を調整して、所定の空気比および水蒸気比が得られるようにする。

反応器Aでの改質反応により得られた改質ガスは、常法に従って、空気/蒸気過熱器B、廃熱ボイラDおよび原料予熱器Eにおいて廃熱回収された後、CO変成器Cにおいてガス中のCOをCO₂に転化減量され、水封スクラバGにおいて洗浄され、必要ならば、LPGなどを混合して熱量調整される。なお、原料炭化水素として、LPGを使用する場合には、第1図に示す様に、水封スクラバGにおいて同時に熱量調整を行なうことが出来る。

本発明方法は、改質反応触媒として特定の触媒を使用することにより、触媒層入口温度を高くすることが出来る点および触媒層出口温度を低くすることが出来る点を除けば、従来技術とほぼ同様にして実施される。従って、触媒層入口および出口温度以外は、特に限定されるものではないが、

原料炭化水素は、原料予熱器Eで蒸発・過熱された後、経路(1)を経て、浸漬法により製造された主としてMgO担体の表面に触媒成分であるNiOを担持させた触媒を充填された反応器Aに供給される。空気/蒸気混合気は、飽和塔Fにおいて、空気ブロウHから供給される空気に飽和水を含ませ、更に所定の水蒸気を混合して調整され、空気/蒸気過熱器Bにおいて反応生成ガスと熱交換して過熱された後、経路(3)から反応器Aに供給される。原料炭化水素と空気/蒸気混合気とは、反応器Aに収容された改質触媒層入口での温度(即ち、両者の混合状態での温度)が350℃以上、より好ましくは500～550℃となる様に、それぞれが予熱された後混合されて、改質触媒層に供給される。

改質反応は、前記(1)式に示した如く、吸熱反応であるので、必要な反応熱が得られる様に、常法に従って、原料炭化水素、改質用空気および

過剰入口温度で500℃程度、出口温度で600℃程度の条件下に実施される。

発明の効果

低圧における活性に優れた触媒を使用する本発明方法によれば、未反応ガスのスリップという問題点は、解消される。又、空気使用量が大幅に減少するので、窒素含有量の少ない、低比重で高発熱量の製造ガスが得られる。さらに、低圧でのメタン化反応も生ずるので、製造ガスの発熱量は、さらに高くなる。

さらにまた、触媒層の入口温度を高めることができるので、外部からの反応熱供給増大に伴う部分燃焼用空気量の減少も可能となり、この点からも製造ガスの軽質化および高発熱量化が達成される。

実施例

以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

実施例1

第1図に概要を示す形式の設備を使用し、第1表に示す条件下にLPGを改質して、ガスを製造した。

使用した触媒は、マグネシア(MgO)を担体とし、ニッケルを平均で2.5% (表面最大部で15%) 含浸させたものを使用した。

第1表に反応器Aで得られた製造ガスの組成、比重および発熱量を示す。

なお、第1表には、実施例2および比較例1の結果をも併せて示す。

実施例2

反応器Aに供給する原料LPGの一部を別置き加熱炉で燃焼させて、LPGと空気/蒸気混合気とを510℃に加熱しておいた以外は実施例1と同様にして、LPGの改質を行なった。

なお、使用した触媒は、実施例1のものと同様である。

第1表

	比較例	実施例1	実施例2
LPG量	g/h	350	437
改質空気量	Nm ³ /h	660	516
改質蒸気量	kg/h	251	381
水蒸気比	kg/kg	1.25	0.97
空気比	Nm ³ /g	1.9	1.51
反応器入口温度	℃	394	370
反応器温度	℃	720	640
組成 vol%	CO ₂	7.49	5.72
	CO	15.36	17.84
	H ₂	38.65	39.29
	CH ₄	0.48	3.32
	C ₂ H ₆	0.22	0.04
比	C ₃ H ₈	0.01	—
	N ₂	37.79	37.79
発熱量	kg cal/Nm ³	0.662	0.635
	kg cal/Nm ³	1724	2118

第2図に触媒層内の温度プロフィールを示す。

第2図から、触媒層入口(下方)の温度が高く、触媒層出口(上方)の温度が低いという本願発明の特徴が明らかである。

比較例1

改質触媒として、シャモットを担体とし、ニッケルを全体に7% (NiOとして) 担持させたものを使用する以外は実施例1と同様にしてLPGの改質を行なった。

図面の簡単な説明

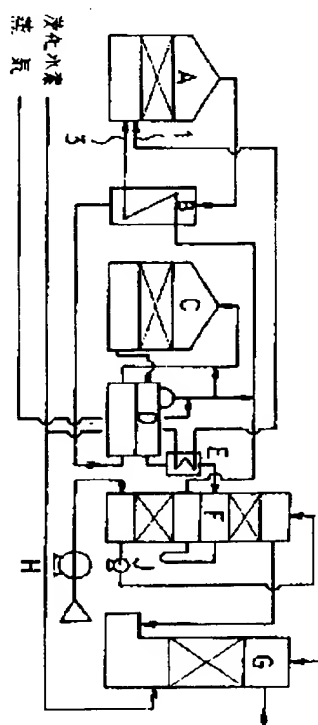
第1図は、本発明方法を実施するために使用する設備の概要を示すフローチャートである。

第2図は、実施例2における触媒層内の温度プロフィールを示す。

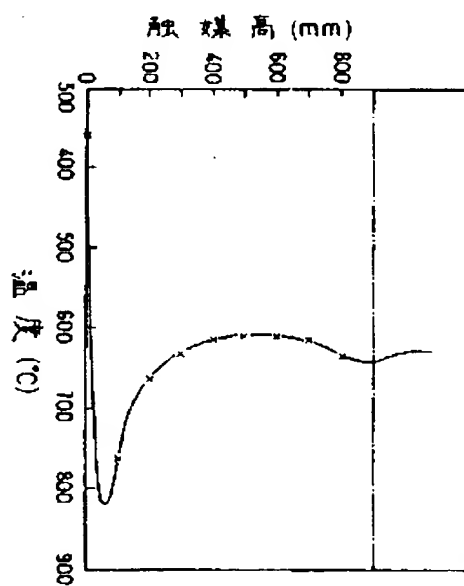
- A…反応器
- B…空気/蒸気過熱器
- C…CO改質器
- D…燃焼ボイラ
- E…原料予熱器
- F…飽和塔
- G…水封スクラバ
- H…空気ブロワ
- J…循環水ポンプ

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



第 1 図



第 2 図

特開平2-263701(6)

手続補正書(自発)

平成1年7月12日

特許庁長官 吉田文毅殿

補正の内容

- 1 明細書第13頁第1表において、実施例1の組成中N₂の量「37.79」とあるのを「33.79」と訂正する。

(以上)

- 1 事件の表示
平成1年特許願第86661号
- 2 発明の名称
部分燃焼式ガスの製造方法
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
(028) 大阪瓦斯株式会社
(ほか1名)
- 4 代理人
大阪市中央区平野町2-1-2 沢の館ビル
(0521) 弁理士 三枝 英二
- 5 補正命令の日付
自発
- 6 補正の対象
明細書中「発明の詳細な説明」の項
- 7 補正の内容
別紙添付の通り



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02263701 A**

(43) Date of publication of application: 26 . 10 . 90

(51) Int. Cl. **C01B 3/40**
B01J 23/74

(21) Application number: 01086661

(22) Date of filing: 04 . 04 . 89

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD OSAKA**
GAS ENG KK(72) Inventor: **TAKAMI SUSUMU**
OOKA ISAMI
KUMAGAI TATSUO(54) **PRODUCTION OF GAS BY PARTIAL COMBUSTION**

reaction product passes through a CO converter and is cleaned in a water-sealed scrubber G.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

PURPOSE: To eliminate the slip of unreacted gas and to obtain a gas having a low content of N_2 , low sp.gr. and a high calorific value by allowing 26C hydrocarbons to react with an oxygen-contg. gas and steam in the presence of a specified catalyst.

CONSTITUTION: The 26C hydrocarbons are vaporized and superheated in a raw material preheater E, and supplied through a line 1 to a reactor A packed with a catalyst obtained by depositing NiO on a carrier consisting essentially of MgO and produced by a dipping process. Meanwhile, an oxygen-contg. gas supplied from a blower H is saturated with water in a saturation tower F and added with steam, and the gaseous mixtures are heat-exchanged with a gaseous reaction product in a superheater B and supplied to the reactor A from a line 3. The gaseous mixtures are preheated to 350°C and mixed at the inlet of a reforming catalyst bed packed in the reactor A, allowed to react with each other so that the temp. at the outlet of the catalyst bed is controlled to 500 to 700°C . The waste heat of the reaction product is recovered in the superheater B, a waste heat boiler D and the preheater E, and the

